

KAISERLICHES



PATENTAMT.

AUSGEBEN DEN 11. SEPTEMBER 1913.

# PATENTSCHRIFT

— № 264005 —

KLASSE 12<sup>o</sup>. GRUPPE 13.

SOCIÉTÉ CANTONI, CHAUTEMS & CIE UND EMILE DEGRANGE  
IN GENÈVE.

Verfahren zur Gewinnung der gesamten Weinsäure aus weinsäurehaltigen Rohstoffen  
in Form von Kaliumbitartrat.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 6. Februar 1912 ab.

Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäß dem Unionsvertrage vom 20. März 1883 die Priorität  
auf Grund der Anmeldung in Frankreich vom 25. Februar 1911 anerkannt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung der gesamten Weinsäure weinsäurehaltiger Rohstoffe, wie z. B. roher Weinstein, Weinhefe, Trester, Destillationsrückstände von Wein, Calciumtartrat und andere weinsäurehaltige Körper, in Form von Kaliumbitartrat (reiner Weinstein, Cremor tartari).

Die bisher bekannten Verfahren, nach welchen der Weinstein durch Fällung gewonnen wird, haben alle den Nachteil, große Mengen Lösungs- und Fällungsmittel zu verwenden.

Bei diesen Verfahren greift man die Rohstoffe entweder mit einer Säure an und fällt aus der erhaltenen Lösung den Weinstein mittels eines basischen Mittels aus, oder man behandelt die Rohstoffe mit einem basischen Mittel, worauf der Weinstein mittels einer Säure aus seiner Lösung ausgefällt wird. In beiden Fällen findet die Fällung in Gegenwart der geeigneten Menge eines Kaliumsalzes statt. Im ersten Falle kann man in der Kälte arbeiten, während im zweiten Falle Wärme angewendet werden muß, um die Zersetzung des Rohstoffes, wenn derselbe Calciumtartrat enthält, vollständig durchzuführen.

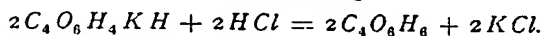
Es hat sich nun gezeigt, daß man eine bedeutende Ersparnis an Brennstoff und beson-

ders an Reaktionsmitteln erzielen kann, wenn man die Rohstoffe, anstatt entweder nur mit einem sauren oder einem basischen Mittel zu behandeln, in geeigneter Weise nacheinander mit beiden Mitteln behandelt, so daß das basische Mittel das in dem Rohstoff enthaltene Kaliumbitartrat ganz oder je nach der Zusammensetzung des Rohstoffes nur teilweise in ein neutrales löslicheres Tartrat, z. B. Seignettesalz, überführt und löst, und daß das saure Mittel das etwa ungelöst gebliebene Kaliumbitartrat und das Calciumtartrat, wenn solches vorhanden ist, was gewöhnlich der Fall ist, unter Bildung von freier Weinsäure und der entsprechenden Kalium- bzw. Calciumsalze löst. Auf diese Weise erhält man zwei Lösungen, eine basische und eine saure, welche miteinander vermischt werden, nachdem man der basischen Lösung die berechnete Menge eines Kaliumsalzes und der sauren Flüssigkeit die ebenfalls berechnete Menge Oxalsäure beigegeben hat, um einerseits alle diejenige freie Weinsäure, welche ursprünglich als Calciumtartrat vorhanden war, in Kaliumbitartrat und andererseits alles in der sauren Lösung enthaltene Calcium in das unlösliche Calciumoxalat überzuführen. Beim Vermischen

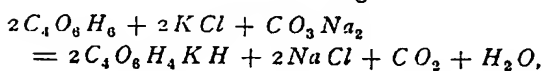
der beiden Lösungen fällt die gesamte, in den Rohstoffen enthaltene Weinsäure als Kaliumbitartrat mit Calciumoxalat vermischt aus und wird mittels siedenden Wassers, dem etwas Oxalsäure beigegeben ist, von demselben getrennt, worauf die Lösung entfärbt und der Weinstein auskristallisiert wird. Ein solches Verfahren bildet nun gerade den Gegenstand vorliegender Erfindung. Der Vorteil, den dieses Verfahren gegenüber den bisherigen Verfahren besitzt, ergibt sich leicht aus dem gegenseitigen Vergleich der verschiedenen Verfahren, bei welchen man der Einfachheit halber annimmt, daß die Rohstoffe kein Calciumtartrat enthalten.

A. Behandlung der Rohstoffe mit einem sauren Mittel und Ausfällen des Weinsteines aus der sauren Lösung mittels eines basischen Mittels:

#### 1. Auflösung.



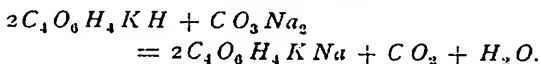
#### 2. Ausfällung.



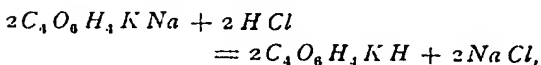
d. h. man erhält bei Verwendung von 2 Molekülen  $HCl$  und 1 Molekül  $CO_3Na_2$  2 Moleküle Weinstein.

B. Behandlung der Rohstoffe mit einem basischen Mittel und Ausfällung des Weinsteines aus der basischen Lösung mittels einer Säure:

#### 1. Auflösung.



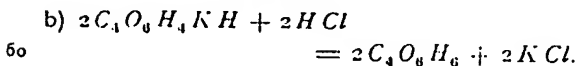
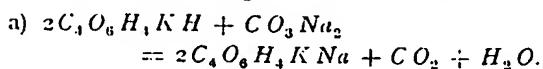
#### 2. Ausfällung.



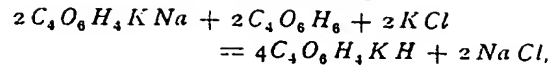
d. h. man erhält bei Verwendung von 1 Molekül  $CO_3Na_2$  und 2 Molekülen  $HCl$  wiederum 2 Moleküle Weinstein.

C. Behandlung der Rohstoffe nach vorliegender Erfindung mit einem basischen und einem sauren Mittel und Ausfällung des Weinsteines durch Vermischen der erhaltenen basischen und sauren Lösungen:

#### 1. Auflösung in zwei Phasen.



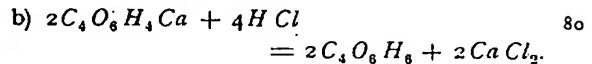
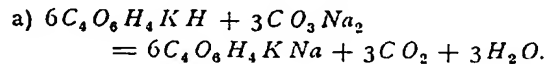
#### 2. Ausfällung.



d. h. man erhält bei Verwendung von 1 Molekül  $CO_3Na_2$  und 2 Molekülen  $HCl$  4 Moleküle Weinstein.

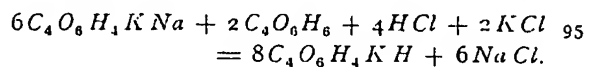
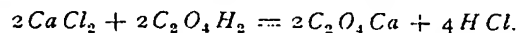
Enthalten die Rohstoffe Calciumtartrat, was gewöhnlich der Fall ist, so verlaufen die Vorgänge nach Zusatz von Oxalsäure zur sauren und eines Kaliumsalzes, z. B. Chlorkalium, zur basischen Lösung in ganz ähnlicher Weise:

#### 1. Auflösung in zwei Phasen und in der Kälte.



Hier ist zu beachten, daß jedes Tartrat mit dem geeignetsten Lösungsmittel behandelt wird, nämlich das Kaliumbitartrat mit kohlensaurem Natron und das Calciumtartrat mit Salzsäure.

#### 2. Ausfällung nach Zugabe von $KCl$ zur basischen und Oxalsäure zur sauren Lösung.



Diese beiden Reaktionen finden zu gleicher Zeit statt und sind nur der Deutlichkeit halber durch getrennte Gleichungen dargestellt worden.

Dank der kombinierten Behandlung der Rohstoffe mit basischen und sauren Mitteln und nachheriger Mischung der erhaltenen Lösungen ergibt sich demnach der Vorteil, daß bei Anwendung genau gleich großer Verhältnismengen der Reaktionsmittel zum Angriff der Rohstoffe und bei gleichem Gesamtverbrauche von Reaktionsmitteln man eine doppelt so große Menge Weinsäureverbindungen löst als nach den bisherigen Verfahren. Es kann somit doppelt soviel Weinstein gewonnen werden. Auf diese Weise werden demnach die Betriebskosten bedeutend vermindert, und man erzielt eine Ersparnis von 50 Prozent an Reaktionsmitteln. Die Ersparnis an Brennstoff ergibt sich dadurch, daß alle Reaktionen in der Kälte ausgeführt werden.

Es ist bekannt, daß zum Raffinieren des Weinsteines Kaliumbioxalat verwendet wird.

Ferner sind schon Oxalsäure oder Oxalate und Kaliumsalze zur Darstellung von Weinstein aus calciumtartrathaltigem Material angewandt worden. Dabei wurde aber das Rohmaterial unmittelbar mit Oxalsäure bzw. Oxalaten behandelt, wozu eine beträchtliche Menge siedendes Wasser und verhältnismäßig viel Zeit verwandt wurden. Das Kaliumsalz wurde dann der erhaltenen Weinsäurelösung zugesetzt, um die Weinsäure in Kaliumbitartrat überzuführen. Das gebildete Calciumoxalat bleibt in den Rückständen zurück. Im Gegensatz dazu kommen bei dem vorliegenden Verfahren die Oxalsäure und das Kaliumsalz erst dann zur Anwendung, wenn die saure und die basische Lösung hergestellt sind, und zwar werden sie in der Kälte und in solchen Mengen den betreffenden Lösungen zugesetzt, daß einerseits das in der sauren Lösung als  $CaCl_2$  enthaltene  $Ca$  in Form von Calciumoxalat und andererseits die in der sauren Lösung enthaltene freie Weinsäure, die ursprünglich als Calciumtartrat vorhanden war, mit der ursprünglich als Kaliumbitartrat vorhandenen Weinsäure zusammen in Form von Kaliumbitartrat ausfallen.

Die mittels siedenden Wassers ausgeführte Trennung des Calciumoxalates von dem Kaliumbitartrat sowie die Verarbeitung des Calciumoxalates zur Wiedergewinnung der Oxalsäure bieten keine Schwierigkeiten.

Zur Ausführung des vorliegenden Verfahrens eignen sich als basische Mittel wässrige Lösungen von kohlensaurem Natron oder Kali, Ätznatron, Ätzkali, Ammoniak usw. und als saure Mittel verdünnte Säuren, wie z. B. Salzsäure, Schwefelsäure usw.

Diese Mittel werden zweckmäßig vor ihrer Verwendung gereinigt, damit sie keine schädlichen und den Weinstein verunreinigenden Stoffe, wie z. B. Blei, Arsen, Eisen usw., enthalten.

#### Beispiel.

100 kg Weinhefe von 25 Prozent Weinsäuregehalt, von welchen 22 Prozent als Kaliumbitartrat und 3 Prozent als Calciumtartrat vorhanden sind, werden nach stattgefundener Zerkleinerung und Röstung in stufenförmig übereinander angeordnete Behälter verteilt und in der Kälte mit einer wässrigen Lösung von 8 kg kohlensaurem Natrium von 97 bis 98 Prozent behandelt, welche Lösung man nach und nach in den obersten Behälter gießt.

Ist die Reaktion in dem obersten Behälter beendet, so läßt man die Flüssigkeit nacheinander in die unteren Behälter abfließen. Der Rückstand wird zuerst mit den letzten basischen Waschwässern einer vorhergehenden

Behandlung weinsäurehaltiger Materialien und zuletzt mit bloßem Wasser gewaschen.

Sodann behandelt man ebenfalls in der Kälte und in ähnlicher Weise wie oben den von der Natriumkarbonatlösung unangegriffenen Rückstand mit 31 l Salzsäure von 9° B $\phi$ . Wie bei der Behandlung des Rohmaterials mit dem basischen Mittel wird auch hier der Rückstand zuerst mit den letzten sauren Waschwässern eines vorhergehenden Angriffes und zuletzt mit Wasser gewaschen.

Die beiden ersten basischen und sauren Waschwasser werden der basischen bzw. der sauren Hauptlösung beigegeben.

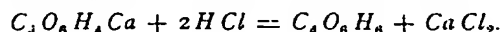
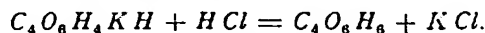
Darauf bringt man 3 kg Oxalsäure in die saure und 1,7 bis 1,8 kg Chlorkalium in die basische Lösung. Diese beiden Lösungen werden nun unter beständigem Umrühren miteinander vermischt, wobei Kaliumbitartrat und Calciumoxalat ausfallen. Die Flüssigkeit wird abgossen und zum Teil wieder mit kohlensaurem Natrium bzw. Salzsäure beschickt, um von neuem zur Behandlung von Rohmaterial verwendet werden zu können. Der übrige Teil dieser Flüssigkeit wird zum erstmaligen Auswaschen des Rückstandes des folgenden Angriffes von Rohmaterial gebraucht. Der aus Weinstein und Calciumoxalat bestehende Niederschlag wird nach Ausschleudung der Flüssigkeit zuerst mit kaltem Wasser gewaschen und dann mit ungefähr 600 l siedendem Wasser, dem 300 g Oxalsäure beigegeben sind, behandelt, um den Weinstein auszuziehen. Das Calciumoxalat bleibt ungelöst, und die Weinsteinlösung wird, nachdem sich das Calciumoxalat gesetzt hat, abgossen, mit Tierkohle entfärbt und heiß filtriert. Aus der filtrierten Lösung kristallisiert der Weinstein aus. Die erhaltenen Kristalle sind von großer Reinheit, die Analyse ergibt einen Gehalt von 99,7 bis 100 Prozent.

Das ungelöst gebliebene Calciumoxalat wird zwecks Wiedergewinnung der Oxalsäure verarbeitet.

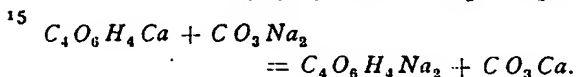
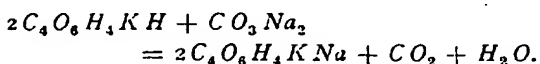
Man kann den gleichen Kreislauf von Vorgängen ausführen und zu dem gleichen chemischen und wirtschaftlichen Ergebnis gelangen, indem man zwei genau bestimmte Mengen vom gleichen Rohmaterial oder von zwei verschiedenen Rohmaterialien unabhängig voneinander bis zur völligen Aufschließung mit einem oder mehreren basischen in der Kälte oder Wärme und einem oder mehreren sauren Mitteln in der Kälte behandelt. Die dabei verwendeten Mengen dieser Mittel und der Rohstoffe werden derart berechnet, daß durch die Mischung der beiden erhaltenen basischen und sauren Lösungen das gleiche Ergebnis erhalten wird wie in der ersten Ausführungsform.

Die dabei stattfindenden chemischen Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen:

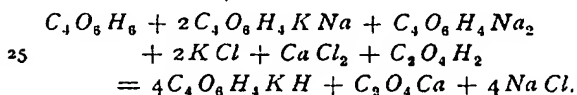
Behandlung eines Teiles des Rohmaterials mit einem sauren Mittel:



Behandlung des anderen Teiles des Rohmaterials mit einem basischen Mittel:



Ausfällung des Weinsteines und des Calciumoxalates durch Mischung der beiden Lösungen nach Zusatz von  $KCl$  zur basischen und Oxalsäure zur sauren Lösung:



Diese Ausführungsform des Verfahrens wird zweckmäßig dann angewendet, wenn man zu gleicher Zeit einerseits Rohmaterialien, die kein Calciumtartrat enthalten, und andererseits Rohmaterialien, die im Gegenteil sehr reich an Calciumtartrat sind, zu behandeln hat.

#### Beispiel.

Man behandelt einerseits 90 kg rohen Weinstein, der 86 Prozent Kaliumbitartrat enthält, mit einer wässrigen Lösung von 29 kg kohlen-saurem Natrium von 97 bis 98 Prozent und andererseits 100 kg Weinhefe, die im ganzen 26 Prozent Weinsäure enthält, von welcher 18 Prozent als Calciumtartrat und 8 Prozent als Kaliumbitartrat vorhanden ist, mit 104 l Salzsäure von 9° Bé.

Der erhaltenen basischen Lösung gibt man ungefähr 10,75 bis 11 kg Chlorkalium und der sauren Lösung ungefähr 18 kg Oxalsäure bei, worauf man die beiden Lösungen unter Umrühren miteinander vermischt und den ausfallenden Niederschlag von Weinstein und Calciumoxalat in der im ersten Beispiel angegebenen Weise behandelt.

Diese Arbeitsweise ist für den oben erwähnten Fall besonders vorteilhaft. Sie kann aber auch zum Angriffe jedes beliebigen Rohmaterials, und zwar in der Kälte verwendet werden. Dabei ist aber eine kleine Abänderung vorzunehmen, und man verfährt folgendermaßen:

a) Eine berechnete Menge Rohmaterial wird mit einer Säure, z. B. Salzsäure, behandelt, welche die gesamte Weinsäure des Rohmaterials in Freiheit setzt. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, um alle Weinsäure auszuziehen.

b) Eine zweite, ebenfalls berechnete Menge Rohmaterial wird zuerst mit einem basischen Mittel, z. B. Natriumkarbonat, behandelt, welches das Kaliumbitartrat in Seignettesalz überführt, das man mittels Wasser auszieht. Das unlöslich gebliebene Calciumtartrat wird sodann mit Salzsäure behandelt; der Rest der im Rückstande zurückgebliebenen Weinsäure wird mit Wasser ausgezogen. Die dabei erhaltene saure Lösung wird der ersten, unter a) erhaltenen Lösung beigegeben. Zuletzt werden die sauren und basischen Lösungen nach Zusatz der nötigen Mengen Oxalsäure bzw. Kaliumsalzes miteinander vermischt, wobei der Weinstein und das Calciumoxalat ausfallen.

Enthalten die Rohstoffe kein Calciumtartrat, so erübrigt sich selbstverständlich der Zusatz von Kaliumsalz bzw. Oxalsäure zur basischen bzw. sauren Lösung.

#### Beispiel.

100 kg roher Weinstein, der 86 Prozent Kaliumbitartrat enthält, werden in zwei Teile von je 50 kg geteilt. Von diesen Teilen wird der eine mit einer wässrigen Lösung von 15 kg Natriumkarbonat von 97 bis 98 Prozent und der andere mit 69 l Salzsäure von 9° Bé. behandelt. Die beiden erhaltenen Lösungen von Seignettesalz einerseits und Weinsäure andererseits werden miteinander vermischt, wobei sich Kaliumbitartrat bildet und ausfällt. Dieses Kaliumbitartrat kann in der im ersten Beispiel angegebenen Weise in Gegenwart eines Entfärbungsmittels zur größten Reinheit gebracht werden.

#### PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Gewinnung der gesamten Weinsäure aus weinsäurehaltigen Rohstoffen in Form von Kaliumbitartrat, dadurch gekennzeichnet, daß die gerösteten Rohstoffe mit basischen und sauren Mitteln gesondert in der Weise behandelt werden, daß man eine Lösung eines neutralen Tartrates und eine solche von freier Weinsäure erhält, worauf man durch die Vereinigung beider Lösungen die Fällung der gesamten Weinsäure als Kaliumbitartrat bewirkt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Rohstoff zunächst mit den basischen und dann den Rückstand mit den sauren Mitteln behandelt.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil des Rohstoffes mit den basischen und den anderen Teil mit den sauren Mitteln behandelt.

4. Ausführungsform des Verfahrens nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Calciumtartrat enthaltenden Rohstoffen die erhaltene basische

Lösung mit einem Kaliumsalze und die saure Lösung mit Oxalsäure vermischt, zum Zwecke, die gesamte freie Weinsäure als Kaliumbitartrat und den Kalk als Calciumoxalat zu fällen, wonach die Trennung des Weinsteines vom Calciumoxalat sowie die Gewinnung der Oxalsäure aus dem Calciumoxalat in bekannter Weise geschieht.